

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Mitsuru KATO, et al.

GAU:

SERIAL NO: New Application

EXAMINER:

FILED: Herewith

FOR: LEATHER-LIKE SHEET AND METHOD FOR PRODUCING IT

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.

☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e): Application No. Date Filed

☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	2002-226881	August 5, 2002
Japan	2002-226882	August 5, 2002

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

☒ are submitted herewith

☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

☐ were filed in prior application Serial No. filed

☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number

Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and

☐ (B) Application Serial No.(s)

☐ are submitted herewith

☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.

Norman F. Oblon

Registration No. 24,618



22850

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 8月 5日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-226882

[ST.10/C]:

[JP2002-226882]

出 願 人

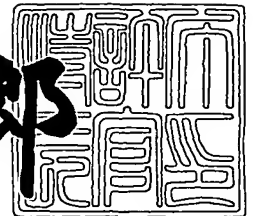
Applicant(s):

株式会社クラレ

2003年 6月13日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3046375

【書類名】 特許願

【整理番号】 K01761FP00

【提出日】 平成14年 8月 5日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08F 2/44

【発明者】

 【住所又は居所】 岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地 株式会社クラレ内

 【氏名】 加藤 充

【特許出願人】

 【識別番号】 000001085

 【氏名又は名称】 株式会社クラレ

 【代表者】 和久井 康明

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 008198

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

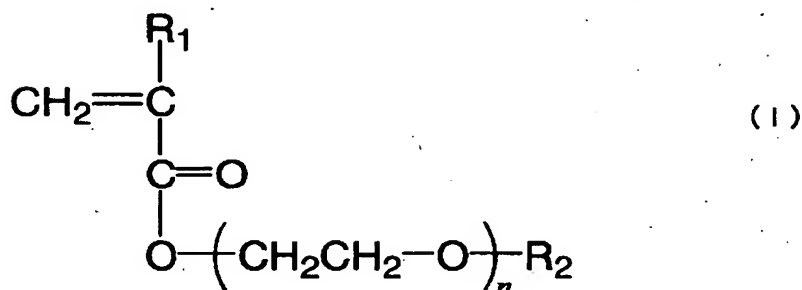
【書類名】 明細書

【発明の名称】 感熱ゲル化性エマルジョン

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 主剤樹脂 (a)、一般式 (I) で示される構造のエチレン性不飽和モノマー (e) とその他のエチレン性不飽和モノマー (f) を質量比 (e) / (f) = 60 / 40 ~ 100 / 0 で重合して得られる重合体 (b)、および界面活性剤 (c) とから主としてなることを特徴とする感熱ゲル化性エマルジョン。

【化 1】



(式中、 R_1 は水素原子またはメチル基を表し、 R_2 は水素原子または炭素数 1 ~ 18 のアルキル基から選ばれる基を表し、 n は 2 ~ 7 の整数を表す。)

【請求項 2】 感熱ゲル化性エマルジョンが、さらに無機金属塩 (d) を含有していることを特徴とする請求項 1 に記載の感熱ゲル化性エマルジョン。

【請求項 3】 感熱ゲル化性エマルジョンが、主剤樹脂 (a) を 20 ~ 60 質量%、重合体 (b) を 0.5 ~ 10 質量%、界面活性剤 (c) を 0.5 ~ 5 質量%、および無機金属塩 (d) を 0 ~ 2 質量% 含有していることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の感熱ゲル化性エマルジョン。

【請求項 4】 エマルジョンを 70℃ 密閉条件下で静置した際のゲル化時間が 10 分以内であり、且つ 40℃ 密閉条件下で 2 週間放置した際の粘度上昇率が 50% 以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の感熱ゲル化性エマルジョン。

【請求項 5】 主剤樹脂 (a) が、樹脂骨格中に主剤樹脂 100 g あたりカルボキシル基を 1 ~ 10 mmol 含有していることを特徴とする請求項 1 ~ 4 の

いずれか 1 項に記載に感熱ゲル化性エマルジョン。

【請求項 6】 主剤樹脂 (a) が、ウレタン樹脂および／またはウレタン-アクリル複合樹脂であることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の感熱ゲル化性エマルジョン。

【請求項 7】 主剤樹脂 (a) が、界面活性剤を含有するポリウレタン系エマルジョンの存在下にエチレン性不飽和モノマーを乳化重合して得られたウレタン-アクリル複合樹脂であることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の感熱ゲル化性エマルジョン。

【請求項 8】 重合体 (b) 中のポリオキシエチレン鎖が、オキシエチレン単位の数平均繰り返し数が 2 ～ 5 であることを特徴とする請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の感熱ゲル化性エマルジョン。

【請求項 9】 重合体 (b) の 1 0 % 水溶液の曇点が、1 0 ～ 6 0 ℃であることを特徴とする請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の感熱ゲル化性エマルジョン。

【請求項 1 0】 界面活性剤 (c) が、HLB 値が 1 2 ～ 1 8 のノニオン性界面活性剤 (c 1) 3 0 ～ 1 0 0 質量%およびその他の界面活性剤 (c 2) 0 ～ 7 0 質量%から構成されていることを特徴とする請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の感熱ゲル化性エマルジョン。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、感熱ゲル化性および液安定性に優れた感熱ゲル化性エマルジョンに関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

従来より、加熱すると流動性を失ってゲル化し、室温に冷却してもゲル化したままの状態である感熱ゲル化性エマルジョンを得る方法として、樹脂エマルジョンに対して感熱ゲル化剤を添加することが行われている。感熱ゲル化剤としては、ノニオン性界面活性剤、無機金属塩およびそれらの組み合わせや、オルガノシ

ロキサン系化合物が提案されている（特開平 2 - 3 0 8 8 4 4 号公報、特開平 4 - 2 6 1 4 5 3 号公報、特開平 6 - 2 5 6 6 1 7 号公報、特開平 6 - 3 2 9 8 6 7 号公報、特開平 7 - 9 0 1 5 4 号公報など）。しかしながら、これらの感熱ゲル化剤は、主剤樹脂の種類などに感熱ゲル化性や液安定性が大きく左右され、特定の樹脂を用いないと感熱ゲル化性と液安定性を両立できない問題がある。特に、近年、ウレタン樹脂とアクリル樹脂の両者の長所を相乗的に有することから注目されているウレタン-アクリル複合樹脂においては、これまで満足できる感熱ゲル化剤が報告されていない。

【 0 0 0 3 】

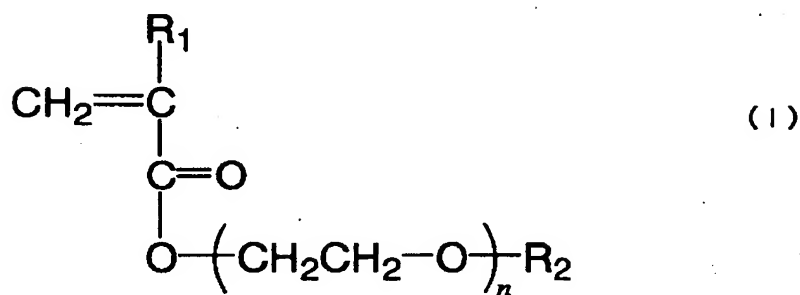
【課題を解決するための手段】

上記目的を達成すべく本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、感熱ゲル化剤として側鎖にポリオキシエチレン基を有する特定の重合体および界面活性剤を組み合わせることにより、上記目的を達成できることを見出した。

【 0 0 0 4 】

すなわち本発明は、感熱ゲル化性と液安定性に優れた感熱ゲル化性エマルジョンに関するものである。つまり、本発明は、主剤樹脂（a）、一般式（I）で示される構造のエチレン性不飽和モノマー（e）とその他のエチレン性不飽和モノマー（f）を質量比（e）／（f）＝60／40～100／0で重合して得られる重合体（b）、および界面活性剤（c）とから主としてなることを特徴とする感熱ゲル化性エマルジョンである。

【化 2】



（式中、 R_1 は水素原子またはメチル基を表し、 R_2 は水素原子または炭素数 1 ～ 18 のアルキル基から選ばれる基を表し、 n は 2 ～ 7 の整数を表す。）

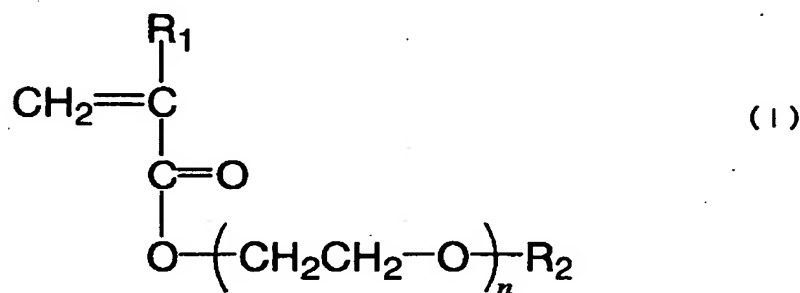
【 0 0 0 5 】

【発明の実態の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の感熱ゲル化性エマルジョンは、主剤樹脂（a）、一般式（I）で示される構造のエチレン性不飽和モノマー（e）とその他のエチレン性不飽和モノマー（f）を質量比（e）／（f）＝60／40～100／0で重合して得られる重合体（b）、および界面活性剤（c）とから主として構成されている。また、本発明の感熱ゲル化性エマルジョンは、無機金属塩（d）をさらに含有しているも良い。

【化 3】



（式中、 R_1 は水素原子またはメチル基を表し、 R_2 は水素原子または炭素数 1 ～ 18 のアルキル基から選ばれる基を表し、 n は 2 ～ 7 の整数を表す。）

【 0 0 0 6 】

感熱ゲル化性エマルジョンが、主剤樹脂（a）を 20 ～ 60 質量％の割合で含有していることが、感熱ゲル化性と液安定性が特に優れることから好ましい。主剤樹脂濃度が 20 質量％未満である場合には、感熱ゲル化性が不十分になりやすく、一方、主剤樹脂濃度が 60 質量％を超えると液安定性が低下しやすい上、製造が困難である。

また、感熱ゲル化性エマルジョンが、重合体（b）を 0.5 ～ 10 質量％の割合で含有していることが、感熱ゲル化性と液安定性を両立するために好ましく、重合体（b）を 0.6 ～ 8 質量％の割合で含有していることがより好ましく、0.7 ～ 6 質量％の割合で含有していることがさらに好ましい。

さらに、感熱ゲル化性エマルジョンが、界面活性剤（c）を 0.5 ～ 5 質量％

の割合で含有していることが感熱ゲル化性や液安定性が特に良好であるため好ましく、0.6～4質量%であることがより好ましく、0.7～3質量%であることがさらに好ましい。

そして、感熱ゲル化性エマルジョン中の無機金属塩（d）の含有量は、2質量%以下であることが液安定性の点から好ましく、1質量%以下であることがより好ましく、0.5質量%以下であることがさらに好ましい。

【0007】

重合体（b）を構成する、一般式（I）で示される構造のエチレン性不飽和モノマー（e）としては、 R_1 が水素原子またはメチル基であることが、重合しやすく、モノマーの入手も容易であることから必須であり、 R_2 が炭素数1～18のアルキル基であることが液安定性が良好となることから重要であり炭素数1～8のアルキル基であることが好ましく、1～4のアルキル基であることが特に好ましい。 R_2 の炭素数が8を超えた場合には、液安定性が低下する。また、nが2～7の整数である必要があり、2～6の整数であることが好ましい。nが2未満の場合には、水に対する溶解性が不十分となり感熱ゲル化性エマルジョンとして配合しにくく、nが7を超えた場合には、感熱ゲル化性が低下する。このようなモノマーの例としては、メトキシジエチレングリコールモノメタクリレート（オキシエチレン単位数：2，新中村化学工業株式会社製「NKエステルM-20G」など）、メトキシテトラエチレングリコールモノメタクリレート（オキシエチレン単位数：4，新中村化学工業株式会社製「NKエステルM-40G」など）、エトキシジエチレングリコールモノアクリレート（オキシエチレン単位数：2，共栄社化学株式会社製「ライトアクリレートEC-A」など）、メトキシトリエチレングリコールモノアクリレート（オキシエチレン単位数：3，共栄社化学株式会社製「ライトアクリレートMTG-A」など）などが挙げられ、これらの1種または2種以上を用いることができる。

また、一般式（I）で示される構造のエチレン性不飽和モノマー（e）と共重合しうるその他のエチレン性不飽和モノマー（f）としては、従来用いられている公知のエチレン性不飽和モノマーを用いることができる。例えば、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メ

タ) アクリル酸 2-エチルヘキシル、(メタ) アクリル酸ラウリル、(メタ) アクリル酸シクロヘキシル、(メタ) アクリル酸、(メタ) アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ) アクリル酸ジエチルアミノエチル、(メタ) アクリル酸 2-ヒドロキシエチルなどの(メタ) アクリル酸誘導体；スチレン、 α -メチルスチレン、*p*-メチルスチレンなどのスチレン誘導体；(メタ) アクリルアミド、ダイアセトン(メタ) アクリルアミド、*N*-イソプロピル(メタ) アクリルアミドなどのアクリルアミド類；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸およびそれらの誘導体；ビニルピロリドンなどの複素環式ビニル化合物；塩化ビニル、アクリロニトリル、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ビニルケトン、酢酸ビニルなどのビニル化合物；エチレン、プロピレンなどの α オレフィン；エチレン性不飽和基を有する界面活性剤（例えば、第一工業製薬株式会社製「アクアロン KH-05」「アクアロン KH-10」、旭電化工業株式会社製「アデカリアソープ PP-70」、三洋化成工業株式会社製「エレミノール JS-2」など）； n が1または8以上の整数である一般式(I)で示される構造のエチレン性不飽和モノマー(e)などが挙げられ、これらのうち1種または2種以上を用いることができる。これらのなかでも、(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸ブチル、(メタ) アクリル酸 2-エチルヘキシルなどの(メタ) アクリル酸アルキルエステルや、エチレン性不飽和基を有する界面活性剤、 n が8以上の整数である一般式(I)で示される構造のエチレン性不飽和モノマー(e)を用いるのが好ましい。なお、上記した単官能エチレン性不飽和モノマーとともに、重合体(b)が曇点以下で水溶性である範囲内で、少量の2官能以上の多官能エチレン性不飽和モノマーを併用してもよい。

さらに、重合体(b)の分子量を調整するためにオクタンチオール、チオグリセロール、2-メルカプトエタノール、チオグリコール酸 2-エチルヘキシル、 α -メチルスチレンダイマーなどの連鎖移動剤を併用しても良い。重合体(b)の数平均分子量は5000～10万であることが、感熱ゲル化性が良好で、且つエマルジョンの液粘度への影響が小さいことから好ましい。

重合体(b)が、一般式(I)で示される構造のエチレン性不飽和モノマー(e)とその他のエチレン性不飽和モノマー(f)を質量比(e)/(f)=60

／40～100／0で重合して得られた重合体であることが必要であり、(e)／(f)＝70／30～100／0で重合して得られた重合体であることが感熱ゲル化性と液安定性をより両立しやすいことから好ましい。一般式(I)で示される構造のエチレン性不飽和モノマー(e)が60未満の場合、感熱ゲル化性が低下する。

【0008】

重合体(b)の製造方法としては公知の製造方法を用いることができ、例えば、ラジカル重合開始剤を用いた、重合体(b)の曇点以上の温度での乳化重合や懸濁重合、有機溶剤中または重合体(b)の曇点以下の温度の水溶液中での溶液重合、塊状重合などの他、イオン重合開始剤によるカチオン重合、アニオン重合なども行うことができる。この中でも、ラジカル重合開始剤を用いる方法が、重合が容易であることから特に好ましい。

ラジカル重合開始剤としては、公知のものを用いることができ、例えば、ベンゾイルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、t-ブチルヒドロパーオキシドなどの油溶性過酸化物；2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビスイソ酪酸ジメチルなどの油溶性アゾ化合物；過酸化水素、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウムなどの水溶性過酸化物；アゾビスシアノ吉草酸、2,2'-アゾビス-(2-アミジノプロパン)二塩酸塩などの水溶性アゾ化合物などが挙げられ、これらのうち1種または2種以上を用いることができる。また、上記の重合開始剤とともに、還元剤および必要に応じてキレート化剤を併用したレドックス開始剤系を用いてもよい。

【0009】

重合体(b)中のポリオキシエチレン鎖のオキシエチレン単位の数平均繰り返し数が2～5であることが感熱ゲル化性と液安定性を両立しやすいことから好ましく、2.1～4.5であることがより好ましく、2.2～4であることがさらに好ましい。

また、重合体(b)は、その10%水溶液の曇点が10～60℃であることが

、感熱ゲル化性エマルジョンの感熱ゲル化性と液安定性を両立しやすいことから好ましく、15～55℃であることがより好ましく、20～50℃であることがさらに好ましい。

【0010】

本発明においては、界面活性剤(c)がHLB値が12～18のノニオン性界面活性剤(c1)30～100質量%およびその他の界面活性剤(c2)0～70質量%から構成されていることが、感熱ゲル化性や液安定性の両立の点から好ましく、(c1)が50～90質量%、(c2)が10～50質量%であることがより好ましい。

なお、ノニオン性界面活性剤(c1)のHLBが12未満の場合には、感熱ゲル化性エマルジョンの液安定性が不十分となる傾向があり、18を超えた場合には、感熱ゲル化性が低下する傾向がある。

界面活性剤としては、公知のものを使用することができ、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノラウレート、ポリエチレングリコールモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンーポリオキシプロピレンブロック共重合体、ポリオキシエチレンーポリシロキサンプロック共重合体などのノニオン性界面活性剤；ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸アンモニウム、ポリオキシエチレントリデシルエーテル酢酸ナトリウム（例えば、日光ケミカルズ株式会社製「ECT-3NEX」など）、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム、ジ(2-エチルヘキシル)スルホコハク酸ナトリウム等のアニオン性界面活性剤；公知の浸透剤および消泡剤などが挙げられ、これらの1種または2種以上を用いることができる。なお、ノニオン性界面活性剤のHLB値は、藤本武彦著「全訂版新・界面活性剤入門」（三洋化成工業株式会社刊）の128～131ページに従って計算することができる他、界面活性剤メーカーのカatalog等にも記載されている。

HLB 値が 12～18 のノニオン性界面活性剤を例示すると、花王株式会社製「エマルゲン 108 (HLB=12.1)」「エマルゲン 109P (HLB=13.6)」「エマルゲン 120 (HLB=15.3)」「エマルゲン 147 (HLB=16.3)」「エマルゲン 320P (HLB=13.9)」「レオドール TW-L120 (HLB=16.7)」「レオドール TW-S120 (HLB=14.9)」「エマノーン 1112 (HLB=13.7)」「エマノーン 3115 (HLB=13.4)」、三洋化成工業株式会社製「ナロアクティーン-N-85 (HLB=12.6)」「ナロアクティーン-N-100 (HLB=13.3)」「ナロアクティーン-N-140 (HLB=14.7)」「ナロアクティーン-N-200 (HLB=16.0)」「ナロアクティーン-N-400 (HLB=17.8)」などが挙げられる (HLB 値はいずれもメーカーカタログ値)。

【0011】

さらに、本発明の感熱ゲル化性エマルジョンは無機金属塩 (d) を含有していてもよい。用いることができる無機金属塩としては、塩化ナトリウム、硫酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、硝酸ナトリウム、塩化カリウムなどのアルカリ金属の塩や、塩化カルシウム、硫酸カルシウム、塩化マグネシウムなどのアルカリ土類金属の塩が挙げられ、これらの 1 種または 2 種以上を用いることができる。

【0012】

本発明の感熱ゲル化性エマルジョンを構成する主剤樹脂 (a) としては、公知のものを用いることができるが、ウレタン樹脂 (a1) および／またはウレタン-アクリル複合樹脂 (a2) であることが特に好ましく、ウレタン-アクリル複合樹脂 (a2) であることがより好ましい。

【0013】

主剤樹脂 (a) として用いうるウレタン樹脂 (a1) としては、公知のウレタン樹脂を用いることができ、例えば、高分子ポリオール、有機ポリイソシアネートおよび鎖伸長剤を主原料として用いて得られたウレタン樹脂を用いることができる。

高分子ポリオールとしては公知の高分子ポリオールのいずれも使用することができ、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテト

ラメチレングリコール、ポリ（メチルトトラメチレングリコール）などのポリエーテルポリオール；ポリブチレンアジペートジオール、ポリブチレンセバケートジオール、ポリヘキサメチレンアジペートジオール、ポリ（3-メチル-1, 5-ペンチレン アジペート）ジオール、ポリ（3-メチル-1, 5-ペンチレン セバケート）ジオール、ポリカプロラクトンジオールなどのポリエステルポリオール；ポリヘキサメチレンカーボネートジオール、ポリ（3-メチル-1, 5-ペンチレン カーボネート）ジオールなどのポリカーボネートポリオール；ポリエステルカーボネートポリオールなどを挙げることができ、これらのうち1種または2種以上を用いることができる。

【0014】

本発明に用いる有機ポリイソシアネートとしては、通常のウレタン樹脂の製造に従来から用いられている有機ポリイソシアネートのいずれもが使用でき、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネートなどを挙げることができ、これらのうち1種または2種以上を用いることができる。

【0015】

本発明で用いる鎖伸長剤成分としては、通常のウレタン樹脂の製造に従来から用いられている鎖伸長剤のいずれもが使用できるが、イソシアネート基と反応し得る活性水素原子を分子中に2個以上有する分子量300以下の低分子化合物を用いるのが好ましい。例えば、ヒドラジン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、キシリレンジアミン、イソホロンジアミン、ピペラジンおよびその誘導体、アジピン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジドなどのジアミン類；ジエチレントリアミンなどのトリアミン類；トリエチレンテトラミンなどのテトラミン類；エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 4-ビス（ β -ヒドロキシエトキシ）ベンゼン、1, 4-シクロヘキサジオールなどのジオール類；トリメチロールプロパン等のトリオール類；ペンタ

エリスリトール等のペンタオール類；アミノエチルアルコール、アミノプロピルアルコールなどのアミノアルコール類などが挙げられ、これらのうち1種または2種以上を用いることができる。また、鎖伸長反応時に、鎖伸長剤とともに、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミンなどのモノアミン類；4-アミノブタン酸、6-アミノヘキサン酸などのカルボキシル基含有モノアミン化合物；メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどのモノオール類を併用してもよい。

【0016】

さらに、ウレタン樹脂（a1）の原料として、2, 2-ビス（ヒドロキシメチル）プロピオン酸、2, 2-ビス（ヒドロキシメチル）ブタン酸、2, 2-ビス（ヒドロキシメチル）吉草酸などのカルボキシル基含有ジオールを併用し、ウレタン樹脂中にカルボキシル基を導入することが好ましい。

【0017】

ウレタン樹脂（a1）のエマルジョンを製造する方法としては、前記したウレタン樹脂を水中に乳化分散するものであればよく、製造方法としては従来公知の方法を用いることができ特に制限されない。例えば、（1）高分子ポリオールと有機ポリイソシアネートから得られた疎水性の末端イソシアネートプレポリマーを、乳化剤の存在下で高い機械的剪断力により水中に乳化分散させると同時に／または乳化分散させた後に、ポリアミン等の鎖伸長剤により高分子量化させる方法や、（2）カルボキシル基などを導入した親水性の末端イソシアネートプレポリマーを水中に自己乳化させると同時に／または自己乳化させた後にポリアミン等の鎖伸長剤により高分子量化させる方法などを用いることができる。

この際に用いる乳化剤としては、本発明の感熱ゲル化性エマルジョンが含有しうる界面活性剤（c）として先に例示したものを使用することができる。

また、乳化分散をしやすくするために、末端イソシアネートプレポリマーをアセトン、2-ブタノン、トルエン、酢酸エチル、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド等の有機溶媒で希釈しても良い。さらに、鎖伸長剤の一部または全部をウレタン樹脂の乳化前に反応させておいてもよい。

【0018】

主剤樹脂 (a) として用いるウレタン-アクリル複合樹脂 (a2) とは、ウレタン樹脂エマルジョンの存在下で (メタ) アクリル酸誘導体を主成分とするエチレン性不飽和モノマーを乳化重合して得られた樹脂である。この際の重合条件は特に制限されず、従来既知のエチレン性不飽和モノマーの乳化重合と同様にしで行うことができるが、一般に 0~90℃ の温度で、不活性ガス雰囲気下に乳化重合を行うことが、重合安定性などの点から好ましい。この際に用いるウレタン樹脂エマルジョンとしては、上記したウレタン樹脂 (a1) のエマルジョンと同様のものを使用することができ、ウレタン樹脂 100 g あたり界面活性剤を 0.5~6 g 含有するウレタン樹脂エマルジョンが特に好ましい。また、ウレタン樹脂エマルジョンを製造する際に、2-ブタノン等の有機溶剤の代わりに (メタ) アクリル酸誘導体を主成分とするエチレン性不飽和モノマーでポリウレタンプレポリマーを希釈してウレタン樹脂エマルジョンを製造しても良い。また、エチレン性不飽和基を含有するポリウレタン樹脂を用いると、複合樹脂中のウレタン樹脂とアクリル系樹脂との粗大相分離が起こりにくくなり、皮革様シートの物性が一層良好になることから好ましい。ウレタン樹脂中へのエチレン性不飽和基の導入は、(メタ) アクリル酸 2-ヒドロキシエチル、(メタ) アクリル酸 2-ヒドロキシプロピル、アリルアルコール、エチレングリコールジグリシジルエーテルと (メタ) アクリル酸の 1:2 付加物、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテルと (メタ) アクリル酸の 1:2 付加物などの水酸基含有エチレン性不飽和モノマーをウレタン樹脂原料として用いることにより達成される。

【0019】

一方、ウレタン樹脂エマルジョンの存在下で乳化重合する (メタ) アクリル酸誘導体を主成分とするエチレン性不飽和モノマーとしては、重合体 (b) の製造原料として先に例示したものを使用することができ、(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸ブチル、(メタ) アクリル酸 2-エチルヘキシルなどの (メタ) アクリル酸アルキルエステルを主成分として用いることが特に好ましい。さらに、1, 6-ヘキサンジオールジ (メタ) アクリレート、1, 9-ノナンジオールジ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、ジビニルベンゼン、アリル (メタ) アクリレー

トなどの多官能性エチレン性不飽和モノマーを少量共重合し、樹脂を架橋構造とすることが好ましい。

また、この際に用いる重合開始剤としては、重合体（b）の製造時に用いるラジカル重合開始剤として先に例示したものを使用することができる。

ウレタン-アクリル複合樹脂（a 2）の原料として用いるウレタン樹脂とエチレン性不飽和モノマーの質量比は90：10～10：90であることが好ましく、70：30～15：85であることがより好ましく、50：50～20：80であることがさらに好ましい。

【0020】

本発明においては、感熱ゲル化性エマルジョンを構成する主剤樹脂（a）が、樹脂骨格中にカルボキシル基を樹脂100gあたり、1～10mmol含有していることが、感熱ゲル化性と液安定性がより良好であることから好ましい。樹脂骨格中のカルボキシル基が、樹脂100gあたり1.5～9mmolであることがより好ましく、樹脂100gあたり2～8mmolであることがさらに好ましい。なお、カルボキシル基は中和して塩の状態となっても良い。

【0021】

本発明の感熱ゲル化性エマルジョンは、70℃密閉条件下で静置した際のゲル化時間が10分以内であり、且つ40℃密閉条件下で2週間放置した際の粘度上昇率が50%以下であることが好ましい。70℃密閉条件下で静置した際のゲル化時間とは、密閉したガラス製サンプル管（内径：3cm、高さ6cmの円筒形状）中にエマルジョンを30g入れ、70℃の熱水浴中に浸漬して静置した際の、熱水中に浸漬してから液全体がゲル化して流動性を失うまでの時間である。70℃密閉条件下で静置した際のゲル化時間が10分を超える場合には、感熱ゲル化性が低いため、用途が限定される。70℃密閉条件下で静置した際のゲル化時間が9分以内であることがより好ましく、8分以内であることがさらに好ましい。なお、加熱によるゲル化とは不可逆的に流動性を失う現象を意味する。

【0022】

40℃密閉条件下で2週間放置した際の粘度上昇率とは、密閉した容器中にエマルジョンを入れ、40℃の恒温槽中に2週間静置した後に室温に冷却した際の

、粘度の上昇率であり、一般式により求められる。40℃密閉条件下で2週間放置した際の粘度上昇率が50%を超える場合には、夏場など温度が上がった時に、増粘やゲル化が起こり用途や使用方法が限定される。40℃密閉条件下で2週間放置した際の粘度上昇率が40%以下であることが好ましく、30%以下であることがより好ましく、20%以下であることがさらに好ましい。

$$\text{粘度上昇率 (\%)} = (\text{静置後の粘度} - \text{静置前の粘度}) / (\text{静置前の粘度}) \times 100$$

【0023】

本発明の感熱ゲル化性エマルジョンは、さらに主剤樹脂(a)用の架橋剤を含有していても良い。用いることができる架橋剤としては、主剤樹脂の官能基と反応し得る官能基を分子内に2個以上含有する水溶性または水分散性の化合物である。主剤樹脂の官能基と、架橋剤の官能基の組み合わせとしては、カルボキシル基とオキサゾリン基、カルボキシル基とカルボジイミド基、カルボキシル基とエポキシ基、カルボキシル基とシクロカーボネート基、カルボキシル基とアジリジン基、カルボニル基とヒドラジド基などの組み合わせが挙げられる。これらの中でも、エマルジョンのポットライフが優れ、且つ製造が容易であることから、カルボキシル基を有する主剤樹脂と、オキサゾリン基またはカルボジイミド基を有する架橋剤の組み合わせが好ましい。オキサゾリン基を有する架橋剤としては、例えば日本触媒株式会社製「エポクロスK-2010E」、「エポクロスK-2020E」、「エポクロスWS-500」などを挙げることができ、カルボジイミド基を有する架橋剤としては、例えば日清紡績株式会社製「カルボジライトE-01」、「カルボジライトE-02」、「カルボジライトV-02」などを挙げるができる。架橋剤の付与量としては、主剤樹脂に対して、架橋剤の有効成分が20質量%以下であることが好ましく、15質量%以下であることがより好ましく、10質量%以下であることがさらに好ましい。

【0024】

さらに、本発明の感熱ゲル化性エマルジョンは、本発明の性質を損なわない限り、さらに、増粘剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、蛍光剤、防黴剤、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロースなどの水溶性高分子化合物、染料、顔

料などを適宜含有していてもよい。

【 0 0 2 5 】

本発明の感熱ゲル化性エマルジョンは、感熱ゲル化性および液安定性に優れ、繊維質基材の含浸加工や紙塗工、接着剤、塗料などの用途に、安定に用いることができ、非常に有用である。

【 0 0 2 6 】

【実施例】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。なお、以下の実施例において、70℃密閉条件下で静置した際のゲル化時間、40℃密閉条件下で2週間静置した際の粘度上昇率、水溶液の曇点は以下の方法により評価した。

【 0 0 2 7 】

[70℃密閉条件下で静置した際のゲル化時間]

密閉したガラス製サンプル管（内径：3 cm，高さ6 cmの円筒形状）中に水性分散液を30 g入れた後、70℃の熱水浴中に浸漬して静置し、熱水中に浸漬してから液全体がゲル化して流動性を失うまでの時間を1分単位で測定した。

【 0 0 2 8 】

[40℃密閉条件下で2週間静置した際の粘度上昇率]

密閉した容器中にエマルジョンを入れた後、40℃の恒温槽中に2週間静置し、40℃静置前後の粘度をJ I S - K 6 8 2 8に従って測定し、下記式より求めた。

$$\text{粘度上昇率 (\%)} = (\text{静置後の粘度} - \text{静置前の粘度}) / (\text{静置前の粘度}) \times 100$$

【 0 0 2 9 】

[水溶液の曇点]

密閉したガラス製サンプル管（内径：3 cm，高さ6 cmの円筒形状）中に10%濃度の水溶液を30 g入れた後、10℃から1℃/分の速度で昇温し、水溶液が完全に白濁する点を曇点とした。

【 0 0 3 0 】

下記の参考例、実施例および比較例中で用いられる化合物の略号を表 1 に示す

【 0 0 3 1 】

【表 1】

略 号	化 合 物
DEGMA	メトキシエチレングリコールモノメタクリレート (オキシエチレン単位数: 2)
TEGMA	メトキシテトラエチレングリコールモノメタクリレート (オキシエチレン単位数: 4)
PEG (9) MA	メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート (オキシエチレン単位数: 9)
MMA	メタクリル酸メチル
BA	アクリル酸 n-ブチル
HDDA	ヘキサジオールジアクリレート
ALMA	アリルメタクリレート
KPS	過硫酸カリウム
V-601	2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル
ECT	日光ケミカルズ株式会社製アニオン性界面活性剤「ECT-3NEX」
EM109P	花王株式会社製ノニオン性界面活性剤「エマルゲン109P」(HLB値が13.6)
EM120	花王株式会社製ノニオン性界面活性剤「エマルゲン120」(HLB値が15.3)
EM147	花王株式会社製ノニオン性界面活性剤「エマルゲン147」(HLB値が16.3)

【0032】

《重合体（b）の製造》

[参考例1]

冷却管付きフラスコに、蒸留水480gを秤取し、80℃に昇温した後、系内を十分に窒素置換した。DEGMA81.9g、TEGMA37.8g、BA6.30gおよびn-オクタンチオール1.26gを添加して20分攪拌後、KPS0.13gおよび蒸留水3.8gからなる水溶液を添加し、80℃に30分保持した。次いで、KPS0.13gおよび蒸留水3.8gからなる水溶液を添加し、その5分後から、DEGMA54.6g、TEGMA25.2gおよびBA4.20gの混合液を、滴下ロートからフラスコ内に180分間かけて滴下した。滴下終了後、KPS0.04gおよび蒸留水1.3gからなる水溶液を添加し、80℃に180分間保持して重合を完了させ、側鎖にポリオキシエチレン基を有する重合体を得た（以後、重合体b①と呼ぶ）。この重合体の10%水溶液の曇点は35℃であった。

【0033】

[参考例2]

冷却管付きフラスコに、蒸留水481gを秤取し、80℃に昇温した後、系内を十分に窒素置換した。DEGMA94.5gおよびアクアロンKH-05（第一工業製薬株式会社製のエチレン性不飽和基を有する界面活性剤）31.5gを添加して20分攪拌後、KPS0.13gおよび蒸留水3.8gからなる水溶液を添加し、80℃に30分保持した。次いで、KPS0.13gおよび蒸留水3.8gからなる水溶液を添加し、その5分後から、DEGMA63.0gおよびアクアロンKH-05 21.0gの混合液を、滴下ロートからフラスコ内に180分間かけて滴下した。滴下終了後、KPS0.04gおよび蒸留水1.3gからなる水溶液を添加し、80℃に180分間保持して重合を完了させ、側鎖にポリオキシエチレン基を有する重合体を得た（以後、重合体b②と呼ぶ）。この重合体の10%水溶液の曇点は24℃であった。

【0034】

[参考例3]

冷却管付きフラスコに、蒸留水480gを秤取し、80℃に昇温した後、系内を十分に窒素置換した。DEGMA107.1g、PEG(9)MA18.9gおよびn-オクタンチオール1.26gを添加して20分攪拌後、KPS0.13gおよび蒸留水3.8gからなる水溶液を添加し、80℃に30分保持した。次いで、KPS0.13gおよび蒸留水3.8gからなる水溶液を添加し、その5分後から、DEGMA71.4gおよびPEG(9)MA12.6gからなる混合液を、滴下ロートからフラスコ内に180分間かけて滴下した。滴下終了後、KPS0.04gおよび蒸留水1.3gからなる水溶液を添加し、80℃に180分間保持して重合を完了させ、側鎖にポリオキシエチレン基を有する重合体を得た（以後、重合体b③と呼ぶ）。この重合体の10%水溶液の曇点は36℃であった。

【0035】

[参考例4]

冷却管付きフラスコに、蒸留水480gを秤取し、80℃に昇温した後、系内を十分に窒素置換した。TEGMA94.5g、MMA31.5gおよびn-オクタンチオール1.26gを添加して20分攪拌後、KPS0.13gおよび蒸留水3.8gからなる水溶液を添加し、80℃に30分保持した。次いで、KPS0.13gおよび蒸留水3.8gからなる水溶液を添加し、その5分後から、TEGMA63.0gおよびMMA21.0gの混合液を、滴下ロートからフラスコ内に180分間かけて滴下した。滴下終了後、KPS0.04gおよび蒸留水1.3gからなる水溶液を添加し、80℃に180分間保持して重合を完了させ、側鎖にポリオキシエチレン基を有する重合体を得た（以後、重合体b④と呼ぶ）。この重合体の10%水溶液の曇点は44℃であった。

【0036】

[参考例5]

冷却管付きフラスコに、2-ブタノン360gを秤取し、70℃に昇温した後、系内を十分に窒素置換した。TEGMA72.0g、DEGMA72.0gおよび1-チオグリセロール1.20gを添加して20分攪拌後、V-6010.36gおよび2-ブタノン18gからなる溶液を添加し、さらに、その5分後

から、TEGMA 48.0 g および DEGMA 48.0 g からなる混合液を、滴下ロートからフラスコ内に 240 分間かけて滴下し、滴下終了後 70℃ に 240 分間保持して重合を完了させ、側鎖にポリオキシエチレン基を有する重合体を得た（以後、重合体 b ⑤ と呼ぶ）。この重合体の 10% 水溶液の曇点は 43℃ であった。

【0037】

[参考例 6]

冷却管付きフラスコに、2-ブタノン 360 g を秤取し、70℃ に昇温した後、系内を十分に窒素置換した。DEGMA 43.2 g、PEG (9) MA 100.8 g および 1-チオグリセロール 1.20 g を添加して 20 分攪拌後、V-601 0.36 g および 2-ブタノン 18 g からなる溶液を添加し、さらに、その 5 分後から、DEGMA 28.8 g および PEG (9) MA 67.2 g からなる混合液を、滴下ロートからフラスコ内に 240 分間かけて滴下し、滴下終了後 70℃ に 240 分間保持して重合を完了させ、側鎖にポリオキシエチレン基を有する重合体を得た（以後、重合体 b ⑥ と呼ぶ）。この重合体の 10% 水溶液の曇点は 75℃ であった。

【0038】

《主剤樹脂 (a) の水性分散液の製造》

ウレタン樹脂エマルジョン①

[参考例 7]

フラスコに、数平均分子量が 2000 のポリテトラメチレングリコール 200 g、数平均分子量が 2000 のポリヘキサメチレンカーボネートジオール 100 g、2, 2-ジメチロールブタン酸 3.71 g、2, 4-トリレンジイソシアネート 55.4 g を秤取し、乾燥窒素雰囲気下、90℃ で 2 時間攪拌して系中の水酸基を定量的に反応させ、イソシアネート基末端のプレポリマーを得た。これに 2-ブタノン 186 g を加えて均一に攪拌した後、40℃ にフラスコ内温度を下げ、トリエチルアミン 2.5 g を加えて 10 分間攪拌を行った。次いで、乳化剤（界面活性剤）として EM 120 11.4 g および ECT 3.8 g を蒸留水 290 g に溶解した水溶液を前記プレポリマーに加えホモミキサーで 1 分間攪拌し

て乳化した後、直ちにピペラジン・6水和物12.8gおよびジエチレントリアミン4.5gを蒸留水153gに溶解した水溶液を加えてホモミキサーで1分間攪拌し、鎖伸長反応を行った。その後、2-ブタノンを用いたロータリーエバポレーターにより除去し、樹脂濃度45質量%のウレタン樹脂水性分散液（主剤樹脂（a）+界面活性剤（c）を含有）を得た（以後、PUエマルジョン①と呼ぶ）。なお、このエマルジョンは70℃静置条件下で感熱ゲル化性を示さず、40℃で2週間静置後の粘度上昇率は1%であった。

【0039】

ウレタン樹脂エマルジョン②

[参考例8]

フラスコに、数平均分子量が2000のポリテトラメチレングリコール300g、2,2-ジメチロールブタン酸19.56g、イソホロンジイソシアネート101.7gを秤取し、乾燥窒素雰囲気下、90℃で3時間攪拌して系中の水酸基を定量的に反応させ、イソシアネート基末端のプレポリマーを得た。これに2-ブタノン223gを加えて均一に攪拌した後、40℃にフラスコ内温度を下げ、トリエチルアミン13.0gを加えて20分間攪拌を行った。次いで、界面活性剤（乳化剤）を添加せず蒸留水408gを加えて攪拌を行い、前記プレポリマーを乳化した後、ピペラジン・6水和物15.7gおよびジエチレントリアミン5.6gを蒸留水243gに溶解した水溶液を加えて、鎖伸長反応を行った。その後、2-ブタノンを用いたロータリーエバポレーターにより除去し、樹脂濃度40質量%のウレタン樹脂エマルジョン（主剤樹脂（a）を含有）を得た（以後、PUエマルジョン②と呼ぶ）。なお、このエマルジョンは70℃静置条件下で感熱ゲル化性を示さず、40℃で2週間静置後の粘度上昇率は3%であった。

【0040】

ウレタン-アクリル複合樹脂エマルジョン

[参考例9]

(1) ウレタン樹脂水性分散液の合成

フラスコに、数平均分子量が2000のポリテトラメチレングリコール200g、数平均分子量が2000のポリヘキサメチレンカーボネートジオール100

g、2, 2-ジメチロールブタン酸 8.44 g、2, 4-トリレンジイソシアネート 61.9 g を秤取し、乾燥窒素雰囲気下、90℃で2時間攪拌して系中の水酸基を定量的に反応させ、イソシアネート基末端のプレポリマーを得た。これに2-ブタノン 193 g を加えて均一に攪拌した後、40℃にフラスコ内温度を下げ、トリエチルアミン 5.6 g を加えて10分間攪拌を行った。次いで、界面活性剤（乳化剤）としてラウリル硫酸ナトリウム 3.9 g および ECT 3.9 g を蒸留水 424 g に溶解した水溶液を前記プレポリマーに加えホモキサーで1分間攪拌して乳化した後、直ちにピペラジン・6水和物 13.3 g およびジエチレントリアミン 4.7 g を蒸留水 281 g に溶解した水溶液を加えてホモキサーで1分間攪拌し、鎖伸長反応を行った。その後、2-ブタノンをロータリーエバポレーターにより除去し、樹脂濃度 35 質量%のウレタン樹脂水性分散液を得た。

（2）アクリル複合化

冷却管付きフラスコに、上記（1）で得られたウレタン樹脂の水性分散液 514 g、硫酸第一鉄・7水和物 0.008 g、ピロリン酸カリウム 0.63 g、ロングリット（ホルムアルデヒドナトリウムスルホキシレートの2水塩） 0.97 g、エチレンジアミン四酢酸・2ナトリウム塩 0.021 g および蒸留水 249 g を秤取し、40℃に昇温した後、系内を十分に窒素置換した。次いで、BA 349.2 g、HDDA 7.2 g、ALMA 3.6 g および ECT 1.08 g の混合液と、クメンヒドロパーオキシド 0.65 g、ECT 0.32 g および蒸留水 13 g の乳化液を別々の滴下ロートからフラスコ内に270分かけて滴下し、さらに滴下終了後40℃に30分間保持した。その後、MMA 58.8 g、HDDA 1.2 g および ECT 0.18 g の混合液と、クメンヒドロパーオキシド 0.12 g、ECT 0.06 g および蒸留水 2.4 g の乳化液を別々の滴下ロートからフラスコ内に60分かけて滴下し、さらに滴下終了後40℃に60分間保持して重合を完了させ、樹脂固形分濃度 50 質量%のウレタン-アクリル複合樹脂水性分散液（主剤樹脂（a）+界面活性剤（c）を含有）を得た。なお、このエマルジョンは70℃静置条件下で感熱ゲル化性を示さず、40℃で2週間静置後の粘度上昇率は2%であった。

【 0 0 4 1 】

〔実施例 1〕

参考例 1 で製造した重合体 b ① 3 部を蒸留水 7 部に溶解した水溶液を参考例 7 で製造した PU エマルジョン ① 1 0 0 部に添加し、ウレタン樹脂濃度が 4 1 質量 % の水性分散液を得た。この水性分散液の 7 0 °C 静置条件下での感熱ゲル化時間は 7 分であり、4 0 °C で 2 週間静置後の粘度上昇率は 9 % であった。

【 0 0 4 2 】

〔実施例 2〕

参考例 1 で製造した重合体 b ① 2 部および界面活性剤として EM 1 2 0 1 部を蒸留水 8 部に溶解した水溶液を参考例 9 で製造したウレタン-アクリル複合樹脂エマルジョン 1 0 0 部に添加し、ウレタン-アクリル複合樹脂濃度が 4 5 質量 % のエマルジョンを得た。このエマルジョンの 7 0 °C 静置条件下での感熱ゲル化時間は 4 分であり、4 0 °C で 2 週間静置後の粘度上昇率は 4 % であった。

【 0 0 4 3 】

〔実施例 3〕

参考例 2 で製造した重合体 b ② 1 . 5 部および界面活性剤として EM 1 0 9 P 3 部を蒸留水 2 1 部に溶解した水溶液を参考例 9 で製造したウレタン-アクリル複合樹脂エマルジョン 1 0 0 部に添加し、ウレタン-アクリル複合樹脂濃度が 4 0 質量 % のエマルジョンを得た。このエマルジョンの 7 0 °C 静置条件下での感熱ゲル化時間は 7 分であり、4 0 °C で 2 週間静置後の粘度上昇率は 3 % であった。

【 0 0 4 4 】

〔実施例 4〕

参考例 3 で製造した重合体 b ③ 3 部および界面活性剤として EM 1 4 7 1 部を蒸留水 7 部に溶解した水溶液を参考例 9 で製造したウレタン-アクリル複合樹脂エマルジョン 1 0 0 部に添加し、ウレタン-アクリル複合樹脂濃度が 4 5 質量 % のエマルジョンを得た。このエマルジョンの 7 0 °C 静置条件下での感熱ゲル化時間は 5 分であり、4 0 °C で 2 週間静置後の粘度上昇率は 7 % であった。

【 0 0 4 5 】

〔実施例 5〕

参考例 4 で製造した重合体 b ④ 4 部および無機金属塩として硫酸ナトリウム 0 . 1 部を蒸留水 7 部に溶解した水溶液を参考例 9 で製造したウレタン-アクリル複合樹脂エマルジョン 1 0 0 部に添加し、ウレタン-アクリル複合樹脂濃度が 4 5 質量%のエマルジョンを得た。このエマルジョンの 7 0℃静置条件下での感熱ゲル化時間は 5 分であり、4 0℃で 2 週間静置後の粘度上昇率は 9 %であった。

【 0 0 4 6 】

〔実施例 6〕

参考例 5 で製造した重合体 b ⑤ 5 部および無機金属塩として塩化カルシウム 0 . 2 部を蒸留水 1 3 部に溶解した水溶液を参考例 7 で製造した P U エマルジョン ① 1 0 0 部に添加し、ウレタン樹脂濃度が 3 8 質量%の水性分散液を得た。この水性分散液の 7 0℃静置条件下での感熱ゲル化時間は 6 分であり、4 0℃で 2 週間静置後の粘度上昇率は 1 2 %であった。

【 0 0 4 7 】

〔比較例 1〕

参考例 6 で製造した重合体 b ⑥ 2 部および界面活性剤として E M 1 2 0 1 部を蒸留水 8 部に溶解した水溶液を参考例 9 で製造したウレタン-アクリル複合樹脂エマルジョン 1 0 0 部に添加し、ウレタン-アクリル複合樹脂濃度が 4 5 質量%のエマルジョンを得た。このエマルジョンは 7 0℃静置条件下で感熱ゲル化性を示さず、4 0℃で 2 週間静置後の粘度上昇率は 2 %であった。

【 0 0 4 8 】

〔比較例 2〕

界面活性剤として E M 1 0 9 P 4 部および無機金属塩として塩化カルシウム 1 部を蒸留水 1 4 部に溶解した水溶液を参考例 9 で製造したウレタン-アクリル複合樹脂エマルジョン 1 0 0 部に添加し、ウレタン-アクリル複合樹脂濃度が 4 2 質量%のエマルジョンを得た。このエマルジョンの 7 0℃静置条件下での感熱ゲル化時間は 4 分であり、4 0℃で 3 日間静置後に液全体がゲル化した。

【 0 0 4 9 】

〔比較例 3〕

ポリシロキサン系感熱ゲル化剤（GE東芝シリコン株式会社製「TPA-4380」，有効成分33%）3部、EM120 1部を蒸留水7部に溶解した水溶液を参考例9で製造したウレタン-アクリル複合樹脂エマルジョン100部に添加し、ウレタン-アクリル複合樹脂濃度が45質量%のエマルジョンを得た。このエマルジョンの70℃静置条件下での感熱ゲル化時間は5分であり、40℃で2日間静置後に液全体がゲル化した。

【0050】

〔比較例4〕

参考例1で製造した重合体b①2部を蒸留水12部に溶解した水溶液を参考例8で製造したPUエマルジョン②100部に添加し、ウレタン樹脂濃度が35質量%の界面活性剤を全く含有しないエマルジョンを得た。このエマルジョンは70℃静置条件下で感熱ゲル化性を示さず、40℃で2週間静置後の粘度上昇率は5%であった。

【0051】

【発明の効果】

本発明は、感熱ゲル化性および液安定性に優れた感熱ゲル化性エマルジョンを提供する。

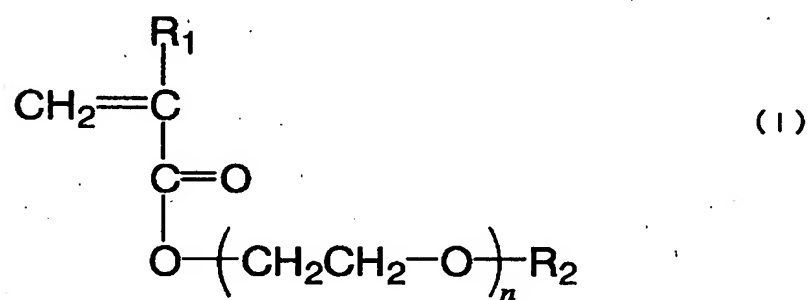
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 感熱ゲル化性および液安定性に優れた感熱ゲル化性エマルジョン。

【解決手段】 主剤樹脂（a）、一般式（I）で示される構造のエチレン性不飽和モノマー（e）とその他のエチレン性不飽和モノマー（f）を質量比（e）／（f）＝60／40～100／0で重合して得られる重合体（b）、および界面活性剤（c）とから主としてなることを特徴とする感熱ゲル化性エマルジョン。

【化 1】



（式中、 R_1 は水素原子またはメチル基を表し、 R_2 は水素原子または炭素数 1 ～ 18 のアルキル基から選ばれる基を表し、 n は 2 ～ 7 の整数を表す。）

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001085]

1. 変更年月日 1990年 8月 9日
[変更理由] 新規登録
住 所 岡山県倉敷市酒津1621番地
氏 名 株式会社クラレ
2. 変更年月日 2003年 4月22日
[変更理由] 名称変更
住 所 岡山県倉敷市酒津1621番地
氏 名 株式会社クラレ

JAPAN PATENT OFFICE

This is to certify that the annexed is a true copy
of the following application as filed with this Office.

Date of Application: August 5, 2002
Application Number: 226882/2002
Applicant(s): KURARAY CO., LTD.

June 13, 2003

Commissioner,

Japan Patent Office Ota Shinichiro

shutushou No. 2003-3046375

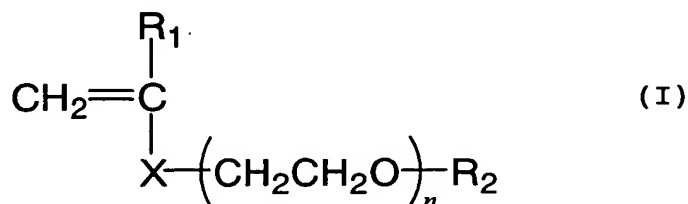
[Designation of Document]	Request for Patent	
[Reference Number]	K01761FP00	
[Date of Submission]	August 5, 2002	
[Destination]	Commissioner of the Patent Office	
[International Patent Classification]	C08F 2/44	
[Inventor]		
[Address or Residence]	c/o Kuraray Co., Ltd., 1621, Sakatsu Kurashiki-shi, Okayama-ken	
[Name]	Mitsuru KATO	
[Patent Applicant]		
[Identification Number]	000001085	
[Name or Appellation]	Kuraray Co., Ltd.	
[Representative]	Yasuaki WAKUI	
[Indication of Fee]		
[Deposit Account Number]	008198	
[Amount of Payment]	21,000 yen	
[List of Submitted Articles]		
[Name of Article]	Specification	1
[Name of Article]	Abstract	1
[Necessity of Proof]	Necessary	

[Designation of Document] Specification

[Title of the Invention] THERMALLY-GELLABLE EMULSION

[Claims]

[Claim 1] A thermally-gellable emulsion that essentially comprises (a) a main resin, (b) a polymer obtained through polymerization of (e) an ethylenic unsaturated monomer having a structure of a general formula (I) and (f) any other ethylenic unsaturated monomer in a ratio by mass, (e)/(f) = 60/40 to 100/0, and (c) a surfactant:



wherein R₁ represents a hydrogen atom or a methyl group; R₂ is a group selected from a hydrogen atom or an alkyl group having from 1 to 18 carbon atoms; n indicates an integer of from 2 to 7.

[Claim 2] The thermally-gellable emulsion as claimed in claim 1, which further contains (d) an inorganic metal salt.

[Claim 3] The thermally-gellable emulsion as claimed in claim 1 or 2, which contains from 20 to 60 % by mass of the main resin (a), from 0.5 to 10 % by mass of the polymer (b), from 0.5 to 5 % by mass of the surfactant (c) and from 0 to 2 % by mass of the inorganic metal salt (d).

[Claim 4] The thermally-gellable emulsion as claimed in any one of claims 1 to 3, of which the gelling time is within 10 minutes when the emulsion is kept in a closed condition at 70°C and the viscosity increase is at most 50 % when it is left in a closed condition at 40°C for 2 weeks.

[Claim 5] The thermally-gellable emulsion as claimed in any one of claims 1 to 4, wherein the main resin (a) contains, in its resin skeleton, from 1 to 10 mmols of a carboxyl group per 100 g of the main resin.

[Claim 6] The thermally-gellable emulsion as claimed in any one of claims 1 to 5, wherein the main resin (a) is an urethane resin and/or an urethane-acrylic composite resin.

[Claim 7] The thermally-gellable emulsion as claimed in any one of claims 1 to 5, wherein the main resin (a) is an urethane-acrylic composite resin obtained through emulsion polymerization of an ethylenic unsaturated monomer in the presence of a surfactant-containing polyurethane emulsion.

[Claim 8] The thermally-gellable emulsion as claimed in any one of claims 1 to 7, wherein the number of number-average repetitions of the oxyethylene unit in the polyoxyethylene chain in the polymer (b)

is from 2 to 5.

[Claim 9] The thermally-gellable emulsion as claimed in any one of claims 1 to 8, wherein the aqueous 10 % solution of the polymer (b) has a clouding point that falls between 10 and 60°C.

[Claim 10] The thermally-gellable emulsion as claimed in any one of claims 1 to 9, wherein the surfactant (c) is composed of from 30 to 100 % by mass of a nonionic surfactant (c1) having an HLB value of from 12 to 18, and from 0 to 70 % by mass of any other surfactant (c2).

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Technical Field to which the Invention Belongs]

The present invention relates to a thermally-gellable emulsion having good thermal gellability and liquid stability

[0002]

[Prior Art]

One conventional method for obtaining a thermally-gellable emulsion that loses its fluidity to gel when heated and still keeps gelled even when cooled to room temperature comprises adding a thermally-gelling agent to a resin emulsion. For the thermally-gelling agent, proposed are nonionic surfactants, inorganic metal salts, their combinations, and organosiloxane compounds (JP-A 2-308844, 4-261453, 6-256617, 6-329867, 7-90154). However, these thermally-gelling agents are problematic in that the thermal gellability and the liquid stability of the resin emulsion that contain the thermally-gelling agent significantly influenced by the type of the main resin in the emulsion, and, if specific resins are not used, the thermally-gelling agents could not satisfy both the thermal gellability and the liquid stability. In particular, no satisfactory thermally-gelling agents have heretofore been reported for urethane-acrylic composite resins that have become specifically noticed these days because of the synergistic effect of urethane resin and acrylic resin constituting them.

[0003]

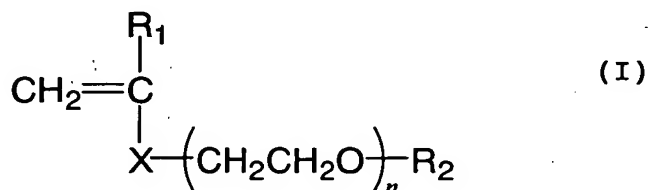
[Means for Solving the Problems]

To attain the object as above, we, the present inventors have assiduously studied and, as a result, have found that the above-mentioned object can be attained by a combination of a specific polymer having a polyoxyethylene group in the side branches thereof and a surfactant, for a thermally-gelling agent.

[0004]

Specifically, the invention relates to a thermally-gellable emulsion having good thermal gellability and liquid stability. The thermally-gellable emulsion of the invention essentially comprises (a) a main resin, (b) a polymer obtained through polymerization of (e) an

ethylenic unsaturated monomer having a structure of a general formula (I) and (f) any other ethylenic unsaturated monomer in a ratio by mass, (e)/(f) = 60/40 to 100/0, and (c) a surfactant:



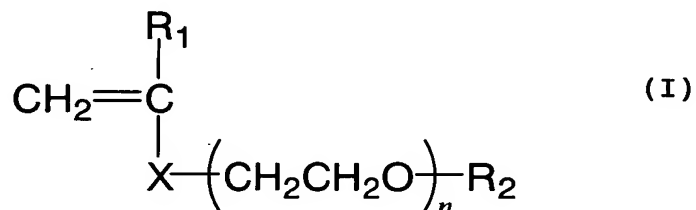
wherein R_1 represents a hydrogen atom or a methyl group; R_2 is a group selected from a hydrogen atom or an alkyl group having from 1 to 18 carbon atoms; n indicates an integer of from 2 to 7.

[0005]

[Modes of Carrying out the Invention]

The invention is described in detail hereinunder.

The thermally-gellable emulsion of the invention essentially comprises (a) a main resin, (b) a polymer obtained through polymerization of (e) an ethylenic unsaturated monomer having a structure of a general formula (I) and (f) any other ethylenic unsaturated monomer in a ratio by mass, (e)/(f) = 60/40 to 100/0, and (c) a surfactant. The thermally-gellable emulsion of the invention may further contain (d) an inorganic metal salt.



wherein R_1 represents a hydrogen atom or a methyl group; R_2 is a group selected from a hydrogen atom or an alkyl group having from 1 to 18 carbon atoms; n indicates an integer of from 2 to 7.

[0006]

Preferably, the thermally-gellable emulsion contains from 20 to 60 % by mass of the main resin, since its thermal gellability and liquid stability are especially good. If the main resin concentration is smaller than 20 % by mass, the thermal gellability of the emulsion may be poor; on the other hand if the main resin concentration is larger than 60 % by mass, the liquid stability of the emulsion may be poor and, in addition, the emulsion will be difficult to produce.

Also preferably, the thermally-gellable emulsion contains from 0.5 to 10 % by mass of the polymer (b) for better thermal gellability

and liquid stability thereof. More preferably, it contains from 0.6 to 8 % by mass of the polymer (b), even more preferably from 0.7 to 6 % by mass of the polymer (b).

Also preferably, the thermally-gellable emulsion contains from 0.5 to 5 % by mass of the surfactant (c) for better thermal gellability and liquid stability thereof. More preferably, it contains from 0.6 to 4 % by mass of the surfactant (c), even more preferably from 0.7 to 3 % by mass of the surfactant (c).

The content of the inorganic metal salt (d) in the thermally-gellable emulsion is preferably at most 2 % by mass for better liquid stability of the emulsion, more preferably at most 1 % by mass, even more preferably at most 0.5 % by mass.

[0007]

In general formula (I) that represents a structure of the ethylenic unsaturated monomer (e) to form the polymer (b), R_1 is indispensably a hydrogen atom or a methyl group because the monomer of the type is readily polymerizable and is easily available. In this, it is important that R_2 is an alkyl group having from 1 to 18 carbon atoms, as the liquid stability becomes good. Preferably, the alkyl group has from 1 to 8 carbon atoms, more preferably the alkyl group has from 1 to 4 carbon atoms. If the number of carbon atoms to constitute R_2 is larger than 8, then the liquid stability of the emulsion may be poor. In formula (I), n must be an integer of from 2 to 7, preferably an integer of from 2 to 6. If n is smaller than 2, the solubility of the polymer in water will be poor and the polymer could hardly form thermally-gellable emulsion; but if n is larger than 7, the thermal gellability of the emulsion will be lower. Examples of the monomer of the type are methoxydiethylene glycol monomethacrylate (in which the number of oxyethylene units is 2, such as Shin-Nakamura Chemical Industry's NK Ester M-20G), methoxytetraethylene glycol monomethacrylate (in which the number of oxyethylene units is 4, such as Shin-Nakamura Chemical Industry's NK Ester M-40G), ethoxydiethylene glycol monoacrylate (in which the number of oxyethylene units is 2, such as Kyoei-sha Chemical's Light Acrylate EC-A), methoxytriethylene glycol monoacrylate (in which the number of oxyethylene units is 3, such as Kyoei-sha Chemical's Light Acrylate MTG-A). One or more of these may be used herein.

The other ethylenic unsaturated monomer (f) that is copolymerizable with the ethylenic unsaturated monomer (e) having a structure of general formula (I) may be any known conventional, ethylenic unsaturated monomer. For example, it includes (meth)acrylic acid derivatives such as methyl (meth)acrylate, ethyl (meth)acrylate, butyl (meth)acrylate, 2-ethylhexyl (meth)acrylate, lauryl (meth)acrylate, cyclohexyl (meth)acrylate, (meth)acrylic acid, dimethylaminoethyl (meth)acrylate,

diethylaminoethyl (meth)acrylate, 2-hydroxyethyl (meth)acrylate; styrene derivatives such as α -methylstyrene, p-methylstyrene; acrylamides such as (meth)acrylamide, diacetone(meth)acrylamide, N-isopropyl(meth)acrylamide; maleic acid, fumaric acid, itaconic acid and their derivatives; heterocyclic vinyl compounds such as vinylpyrrolidone; vinyl compounds such as vinyl chloride, acrylonitrile, methyl vinyl ether, ethyl vinyl ether, vinyl ketone, vinyl acetate; α -olefins such as ethylene, propylene; ethylenic unsaturated group-having surfactants (e.g., Daiichi Kogyo Seiyaku's Aquaron KH-05, Aquaron KH-10, Asahi Denka Kyogyo's Adeka Reasorp PP-70, Sanyo Kasei Kogyo's Eleminol JS-2); and ethylenic unsaturated monomers (e) having a structure of general formula (I) where n is an integer of 1 or 8 or more. One or more of these may be used herein. Of those, preferred are alkyl (meth)acrylates such as methyl (meth)acrylate, ethyl (meth)acrylate, butyl (meth)acrylate, 2-ethylhexyl (meth)acrylate; ethylenic unsaturated group-having surfactants; and ethylenic unsaturated monomers (e) having a structure of general formula (I) where n is an integer of 8 or more. The monofunctional ethylenic unsaturated monomer may be combined with a small amount of a difunctional or more polyfunctional ethylenic unsaturated monomer, within a range within which the resulting polymer (b) is soluble in water at a temperature not higher than the clouding point thereof.

For controlling the molecular weight of the polymer (b), usable in combination is a chain transfer agent such as octanethiol, thioglycerol, 2-mercaptoethanol, 2-ethylhexyl thioglycolate, α -methylstyrene dimer. Preferably, the polymer (b) has a number-average molecular weight of from 5,000 to 100,000, since its ability to improve the thermal gellability of the emulsion is good and since its influence on the liquid viscosity of the emulsion is small.

It is necessary that the polymer (b) is obtained through polymerization of (e) the ethylenic unsaturated monomer having a structure of general formula (I) and (f) any other ethylenic unsaturated monomer in a ratio by mass, (e)/(f) = 60/40 to 100/0. Preferably, the polymer is obtained through polymerization of (e) and (f) in a ratio by mass, (e)/(f) = 70/30 to 100/0, since it better the thermal gellability and the solution stability of the emulsion containing it. If the ratio of the ethylenic unsaturated monomer having a structure of general formula (I), (e) is smaller than 60, then it lowers the thermal gellability of the emulsion.

[0008]

The polymer (b) may be produced in a known method. For example, it may be produced through emulsion polymerization or suspension polymerization to be effected in the presence of a radical polymerization

initiator at a temperature not lower than the clouding point of the polymer (b); or through solution polymerization to be effected in an organic solvent or in an aqueous solution at a temperature not higher than the clouding point of the polymer (b); or through bulk polymerization; or through cationic or anionic polymerization to be effected in the presence of an ionic polymerization initiator. Of those, the method to be effected in the presence of a radical polymerization initiator is especially preferred as the polymerization according to the method is easy.

Any known radical polymerization initiator may be used herein, including, for example, oil-soluble peroxides such as benzoyl peroxide, dicumyl peroxide, cumene hydroperoxide, t-butyl hydroperoxide; oil-soluble azo compounds such as 2,2'-azobisisobutyronitrile, 2,2'-azobis-(2,4-dimethylvaleronitrile), dimethyl 2,2'-azobisisobutyrate; water-soluble peroxides such as hydrogen peroxide, potassium persulfate, sodium persulfate, ammonium persulfate; and water-soluble azo compounds such as azobiscyanovaleric acid, 2,2'-azobis(2-amidinopropane) dihydrochloride. One or more of these may be used herein. If desired, the polymerization initiator may be combined with a redox initiator system that comprises a reducing agent and optionally a chelating agent.

[0009]

Preferably, the number of the number-average repetitions of the oxyethylene unit of the polyoxyethylene group in the polymer (b) is from 2 to 5, as the thermal gellability and the liquid stability of the emulsion can be more readily bettered. More preferably, the number is from 2.1 to 4.5, even more preferably from 2.2 to 4.

Also preferably, the clouding point of an aqueous 10 % solution of the polymer (b) falls between 10 and 60°C since the polymer (b) of the type more readily betterers the thermal gellability and the liquid stability of the thermally-gellable emulsion. More preferably, it falls between 15 and 55°C, even more preferably between 20 and 50°C.

[0010]

Preferably, the surfactant (c) in the invention is composed of from 30 to 100 % by mass of a nonionic surfactant (c1) having an HLB value of from 12 to 18 and from 0 to 70 % by mass of any other surfactant (c2); since the surfactant (c) of the type more readily betterers the thermal gellability and the liquid stability of the emulsion. More preferably, it is composed of from 50 to 90 % by mass of (c1) and from 10 to 50 % by mass of (c2).

If the HLB of the nonionic surfactant (c1) is lower than 12, the liquid stability of the thermally-gellable emulsion will be poor; but if higher than 18, the thermal gellability of the emulsion will lower.

The surfactant for use herein may be any known one, including,

for example, nonionic surfactants such as polyoxyethylene lauryl ether, polyoxyethylene stearyl ether, polyoxyethylene nonyl phenyl ether, polyoxyethylene octyl phenyl ether, polyethylene glycol monolaurate, polyethylene glycol monostearate, polyoxyethylene sorbitan monolaurate, polyoxyethylene sorbitan monostearate, polyoxyethylene-polyoxypropylene block copolymer, polyoxyethylene-polysiloxane block copolymer; anionic surfactants such as sodium laurylsulfate, ammonium laurylsulfate, sodium polyoxyethylene tridecyl ether acetate (e.g., Nikko Chemical's ECT-3NEX), sodium polyoxyethylene lauryl ether sulfate, sodium dodecylbenzenesulfonate, sodium alkyl diphenyl ether sulfonate, sodium di(2-ethylhexyl)sulfosuccinate; and known penetrants and defoaming agents. One or more of these may be used herein. The HLB value of the nonionic surfactant may be measured according to the description in Takehiko Fujimoto, *Introduction to Surfactants*, completely-revised edition (published by Sanyo Chemical Industry), pp. 128-131. In addition, it is described in catalogues of surfactants' manufacturers.

Examples of nonionic surfactants having an HLB value of from 12 to 18 are Kao's Emulgen 108 (HLB = 12.1), Emulgen 109P (HLB = 13.6), Emulgen 120 (HLB = 15.3), Emulgen 147 (HLB = 16.3), Emulsion 320P (HLB = 13.9), Rheodol TW-L120 (HLB = 16.7), Rheodol TW-S120 (HLB = 14.9), Emanon 1112 (HLB = 13.7), Emanon 3115 (HLB = 13.4); Sanyo Chemical Industry's Naroacty N-85 (HLB = 12.6), Naroacty N-100 (HLB = 13.3), Naroacty N-140 (HLB = 14.7), Naroacty N-200 (HLB = 16.0), Naroacty N-400 (HLB = 17.8). (The HLB values of these commercial products are all those described in the manufacturers' catalogues.)

[0011]

The thermally-gellable emulsion of the invention may further contain (d) an inorganic metal salt. The inorganic metal salt that may be used in the emulsion includes an alkali metal salt such as sodium chloride, sodium sulfate, sodium carbonate, sodium nitrate, potassium chloride; and an alkaline earth metal salt such as calcium chloride, calcium sulfate, magnesium chloride. One or more of these may be used herein.

[0012]

The main resin (a) that constitutes the thermally-gellable emulsion of the invention may be any known one, but is particularly preferably (a1) an urethane resin and/or (a2) an urethane-acrylic composite resin. More preferably, it is an urethane-acrylic composite resin (a2).

[0013]

The urethane resin (a1) usable for the main resin (a) may be any known urethane resin, for example, prepared from essential starting materials of a polymeric polyol, an organic polyisocyanate and a chain

extender.

The polymeric polyol may be any known one, including, for example, polyether polyols such as polyethylene glycol, polypropylene glycol, polytetramethylene glycol, poly(methyltetramethylene glycol); polyester polyols such as polybutylene adipate diol, polybutylene sebacate diol, polyhexamethylene adipate diol, poly(3-methyl-1,5-pentylene adipate) diol, poly(3-methyl-1,5-pentylene sebacate) diol, polycaprolactone diol; polycarbonate polyols such as polyhexamethylene carbonate diol, poly(3-methyl-1,5-pentylene carbonate) diol; and polyester carbonate polyols. One or more of these may be used herein.

[0014]

The organic polyisocyanate for use in the invention may be any ordinary organic polyisocyanate that has heretofore been used in producing ordinary urethane resins, including, for example, hexamethylene diisocyanate, isophorone diisocyanate, 4,4'-dicyclohexylmethane diisocyanate, 2,4-tolylene diisocyanate, 2,6-tolylene diisocyanate, 4,4'-diphenylmethane diisocyanate, xylylene diisocyanate. One or more of these may be used herein.

[0015]

The chain extender component for use in the invention may be any ordinary one that has heretofore been used in producing ordinary urethane resins, but is preferably a low-molecular compound having at least two active hydrogen atoms in the molecule capable of reacting with an isocyanate group and having a molecular weight of at most 300. For example, it includes hydrazine, ethylenediamine, propylenediamine, hexamethylenediamine, nonamethylenediamine, xylylenediamine, isophoronediamine, piperazine and their derivatives; diamines such as ~~adipic acid dihydrazide, isophthalic acid dihydrazide~~; triamines such as ~~diethylenetriamine~~; tetramines such as ~~triethylenetetramine~~; diols such as ~~ethylene glycol, propylene glycol~~, 1,4-butanediol, 1,6-hexanediol, 1,4-bis(β -hydroxyethoxy)benzene, 1,4-cyclohexanediol; triols such as trimethylolpropane; pentaols such as pentaerythritol; aminoalcohols such as aminoethyl alcohol, aminopropyl alcohol. One or more of these may be used herein. For the chain extending reaction to give the urethane resin, the chain extender may be combined with any of monoamines such as ethylamine, propylamine, butylamine; carboxyl group-having monoamine compounds such as 4-aminobutanoic acid, 6-aminohexanoic acid; and mono-ols such as methanol, ethanol, propanol, butanol.

[0016]

Further, introduction of a carboxyl group into of the urethane resin (a1) is preferred, for which, for example, used in combination

is a carboxyl group-having diol, such as 2,2-bis(hydroxymethyl)propionic acid, 2,2-bis(hydroxymethyl)butanoic acid or 2,2-bis(hydroxymethyl)valeric acid, for the starting material for the urethane resin.

[0017]

For producing an emulsion of the urethane resin (a1), employable with no specific limitation thereon is any known method of emulsification and dispersion of the urethane resin in water. For example, employable is (1) a method of emulsifying and dispersing a hydrophobic isocyanate-terminated prepolymer that is obtained from a polymeric polyol and an organic polyisocyanate, in water in the presence of an emulsifier at high mechanical shear force, and, at the same time and/or after the emulsification and dispersion thereof, increasing the molecular weight of the prepolymer through reaction with a chain extender such as polyamine; or (2) a method of self-emulsifying a carboxyl group-having, hydrophilic isocyanate-terminated prepolymer in water and, at the same time and/or after the self-emulsification, increasing the molecular weight of the prepolymer through reaction with a chain extender such as polyamine.

The emulsifier to be used in these methods may be any one described hereinabove for the surfactant (c) that may be in the thermally-gellable emulsion of the invention.

To facilitate the emulsification and dispersion thereof, the isocyanate-terminated prepolymer may be diluted with an organic solvent such as acetone, 2-butanone, toluene, ethyl acetate, tetrahydrofuran, dimethylformamide. Further, a part or all of the chain extender may be reacted with the prepolymer before emulsification of the urethane resin.

[0018]

~~The urethane-acrylic composite resin (a2) usable for the main resin (a) is prepared, for example, through emulsion polymerization of an ethylenic unsaturated monomer that comprises, as the essential component, a (meth)acrylic acid derivative, in the presence of an urethane resin emulsion. The polymerization condition for it is not specifically defined and may be the same as that for conventional emulsion polymerization of ordinary ethylenic unsaturated monomers. In general, however, the emulsion polymerization is preferably effected at a temperature falling between 0 and 90°C in an inert gas atmosphere for polymerization stability. The urethane resin emulsion to be used in the method may be the same as the emulsion of urethane resin (a1) mentioned hereinabove. Especially preferably, the urethane resin emulsion contains from 0.5 to 6 g of a surfactant per 100 g of the urethane resin therein. In producing the urethane resin emulsion, the polyurethane prepolymer may be diluted with an ethylenic unsaturated monomer that~~

comprises, as the essential component, a (meth)acrylic acid derivative in place of an organic solvent such as 2-butanone to produce the urethane resin emulsion. For the composite resin, preferred is an ethylenic unsaturated group-having polyurethane resin, since coarse phase separation between the urethane resin and the acrylic resin hardly occurs in the composite resin and since the physical properties of leather-like sheets fabricated by the use of the composite resin may be much bettered. Introduction of an ethylenic unsaturated group into urethane resin can be accomplished by using, for example, a hydroxyl group-having ethylenic unsaturated monomer, such as 2-hydroxyethyl (meth)acrylate, 2-hydroxypropyl (meth)acrylate, allyl alcohol, 1:2 adduct of ethylene glycol diglycidyl ether and (meth)acrylic acid, or 1:2 adduct of 1,6-hexanediol diglycidyl ether and (meth)acrylic acid, as the starting material for urethane resin.

[0019]

On the other hand, the ethylenic unsaturated monomer which comprises, as the essential component, a (meth)acrylic acid derivative and which is subjected to emulsion polymerization in the presence of an urethane resin emulsion may use those mentioned hereinabove for the material for producing the polymer (b). For it, especially preferred are those comprising, as the essential component, an alkyl (meth)acrylate such as methyl (meth)acrylate, ethyl (meth)acrylate, butyl (meth)acrylate, 2-ethylhexyl (meth)acrylate. Also preferably, the resin is copolymerized with a small amount of a polyfunctional ethylenic unsaturated monomer, such as 1,6-hexanediol di(meth)acrylate, 1,9-nonanediol di(meth)acrylate, neopentyl glycol di(meth)acrylate, divinylbenzene or allyl (meth)acrylate, for making the resin have a crosslinked structure.

The polymerization initiator employable in the process may use those mentioned hereinabove for the radical polymerization initiator to be used in producing the polymer (b).

In the urethane-acrylic composite resin (a2), the ratio by mass of the starting materials, urethane resin to ethylenic unsaturated monomer preferably falls between 90/10 and 10/90, more preferably between 70/30 and 15/85, even more preferably between 50/50 and 20/80.

[0020]

Preferably, the main resin (a) to constitute the thermally-gellable emulsion of the invention contains, in the resin skeleton, from 1 to 10 mmols of a carboxyl group per 100 g of the resin, for better thermal gellability and liquid stability of the emulsion. More preferably, the carboxyl group content of the resin skeleton is from 1.5 to 9 mmols per 100 g of the resin, even more preferably from 2 to 8 mmols per 100 g of the resin. The carboxyl group in the resin may be neutralized to

form a salt.

[0021]

Preferably, the gelling time of the thermally-gellable emulsion of the invention is within 10 minutes when it is left in a closed condition at 70°C, and the viscosity increase in the emulsion is at most 50 % when left in a closed condition at 40°C for 2 weeks. The gelling time when left in a closed condition at 70°C is determined as follows: 30 g of a sample of the emulsion is put into a glass tube (cylindrical tube having an inner diameter of 3 cm and a height of 6 cm) and closed up, and this is dipped in a hot water bath at 70°C and left. The time which the sample thus dipped in hot water has taken before it completely gels to lose its fluidity is read, and this is the gelling time of the emulsion. If the gelling time of the emulsion kept in a closed condition at 70°C is over 10 minutes, then it means that the thermal-gellability of the emulsion is not good and the use thereof is limited. Preferably, the gelling time of the emulsion kept in a closed condition at 70°C is within 9 minutes, more preferably within 8 minutes. The gellation by heating means a phenomenon that the emulsion lose its fluidity irreversibly.

[0022]

The viscosity increase in the emulsion left in a closed condition at 40°C for 2 weeks is determined as follows: A sample of the emulsion is put into a closed vessel, then kept in a thermostat at 40°C for 2 weeks, and cooled to room temperature, and the viscosity increase in the thus-stored sample is obtained according general formula. If the viscosity increase after left in such a closed condition at 40°C for 2 weeks is over 50 %, then the emulsion will thicken and gel at an elevated temperature in summer or the like, and its application and use are thereby limited. Preferably, the viscosity increase after left in a closed condition at 40°C for 2 weeks is at most 40 %, more preferably at most 30 %, even more preferably at most 20 %.

$$\text{Viscosity Increase (\%)} = \frac{(\text{viscosity after stored} - \text{viscosity before stored})}{(\text{viscosity before stored})} \times 100.$$

[0023]

The thermally-gellable emulsion of the invention may further contain a crosslinking agent for the main resin (a). The crosslinking agent that may be used in the emulsion is a water-soluble or water-dispersible compound having, in the molecule, at least two functional groups capable of reacting with the functional group in the main resin. Examples of the combination of the functional group in the main resin with the functional group in the crosslinking agent are a carboxyl group and an oxazoline group; a carboxyl group and a carbodiimido group; a carboxyl group and an epoxy group; a carboxyl group and a cyclocarbonate group; a carboxyl group and an aziridine group; a carbonyl

group and a hydrazido group. Of those, preferred is a combination of a main resin having a carboxyl group and a crosslinking agent having an oxazoline group or a carbodiimido group, since the pot life of the emulsion is good and since the combination is easy to produce. The crosslinking agent having an oxazoline group includes, for example, Nippon Shokubai's Epocross K-2010E, Epocross K-2020E, and Epocross WS-500. The crosslinking agent having a carbodiimido group includes, for example, Nisshinbo's Carbodilite E-01, Carbodilite E-02, and Carbodilite V-02. The amount of the crosslinking agent that may be in the emulsion is preferably at most 20 % by mass in terms of the active ingredient of the crosslinking agent and relative to the main resin in the emulsion, more preferably at most 15 % by mass, even more preferably at most 10 % by mass.

[0024]

Not interfering with the characteristics of the invention, the thermally-gellable emulsion of the invention may suitably contain any of thickener, antioxidant, UV absorbent, fluorescent agent, antiseptic, water-soluble polymer compound such as polyvinyl alcohol or carboxymethyl cellulose, dye, pigment and others.

[0025]

The thermally-gellable emulsion of the invention has good thermal gellability and liquid stability and is stable in processing fibrous substrates by dipping them in the emulsion, or in processing paper materials, or in producing adhesives and paints, and is therefore extremely useful.

[0026]

[Examples]

The invention is described more concretely with reference to the following Examples, which, however, are not intended to restrict the scope of the invention. In the following Examples, the gelling time of the sample left in a closed condition at 70°C; the viscosity increase in the sample left in a closed condition at 40°C for 2 weeks; and the clouding point of the aqueous solution of polymer and evaluated according to the methods mentioned below.

[0027]

[Gelling time of sample left in closed condition at 70°C]

30 g of a sample of an aqueous dispersion is put into a glass tube (cylindrical tube having an inner diameter of 3 cm and a height of 6 cm) and closed up, and this is dipped in a hot water bath at 70°C and left. The time which the sample thus dipped in hot water has taken before it completely gels to lose its fluidity is measured in a unit of minute.

[0028]

[Viscosity increase in emulsion left in closed condition at 40°C for

2 weeks]

A sample of an emulsion is put into a closed container, and then kept in a thermostat at 40°C for 2 weeks. The viscosity of the sample before and after kept at 40°C is measured according to JIS-K6828, and the viscosity increase in the thus-stored sample is obtained according to the following formula:

Viscosity Increase (%) = (viscosity after stored - viscosity before stored)/(viscosity before stored) × 100.

[0029]

[Clouding point of aqueous solution of polymer]

30 g of an aqueous solution of having a concentration of 10 % is put into a glass tube (cylindrical tube having an inner diameter of 3 cm and a height of 6 cm) and closed up, and this is heated from 10°C at a heating rate of 1°C/min. The point at which the aqueous solution has become completely cloudy is the clouding point of the aqueous solution.

[0030]

The abbreviations of the compounds used in the following Reference Examples, Examples and Comparative Examples are shown in Table 1.

[0031]

[Table 1]

Abbreviation	Compound
DEGMA	methoxydiethylene glycol monomethacrylate (number of oxyethylene units: 2)
TEGMA	methoxytetraethylene glycol monomethacrylate (number of oxyethylene units: 4)
PEG(9)MA	methoxypolyethylene glycol monomethacrylate (number of oxyethylene units: 9)
MMA	methyl methacrylate
BA	n-butyl acrylate
HDDA	hexanediol diacrylate
ALMA	allyl methacrylate
KPS	potassium persulfate
V-601	dimethyl 2,2'-azobisisobutyrate
ECT	Nikko Chemicals' anionic surfactant, ECT-3NEX
EM109P	Kao's nonionic surfactant, Emulgen 109P (having HLB value of 13.6)
EM120	Kao's nonionic surfactant, Emulgen 120 (having HLB value of 15.3)
EM147	Kao's nonionic surfactant, Emulgen 147 (having HLB value of 16.3)

[0032]

<<Production of Polymer (b)>>

[Reference Example 1]

480 g of distilled water was put into a flask equipped with a condenser tube, and heated up to 80°C, and then the system was well purged with nitrogen. 81.9 g of DEGMA, 37.8 g of TEGMA, 6.30 g of BA and 1.26 g of n-octanethiol were added to it, and stirred for 20 minutes, and then an aqueous solution of 0.13 g of KPS and 3.8 g of distilled water was added thereto and kept at 80°C for 30 minutes. Next, an aqueous solution of 0.13 g of KPS and 3.8 g of distilled water was added to it, and after 5 minutes, a mixture of 54.6 g of DEGMA, 25.2 g of TEGMA and 4.20 g of BA was dropped into the flask via a dropping funnel over a period of 180 minutes. After the dropping, an aqueous solution of 0.04 g of KPS and 1.3 g of distilled water was added to it, and kept at 80°C for 180 minutes to complete the polymerization. A polymer having a polyoxyethylene group in its side branches was obtained. (This is hereinafter referred to as polymer b<1>.) The clouding point of an aqueous 10 % solution of the polymer was 35°C.

[0033]

[Reference Example 2]

481 g of distilled water was put into a flask equipped with a condenser tube, and heated up to 80°C, and then the system was well purged with nitrogen. 94.5 g of DEGMA and 31.5 g of Aquaron KH-05 (Daichi Kogyo Seiyaku's ethylenic unsaturated group-having surfactant) were added to it, and stirred for 20 minutes. Then, an aqueous solution of 0.13 g of KPS and 3.8 g of distilled water was added to it, and kept at 80°C for 30 minutes. Next, an aqueous solution of 0.13 g of KPS and 3.8 g of distilled water was added to it, and after 5 minutes, a mixture of 63.0 g of DEGMA and 21.0 g of Aquaron KH-05 was dropped into the flask via a dropping funnel over a period of 180 minutes. After the dropping, an aqueous solution of 0.04 g of KPS and 1.3 g of distilled water was added to it, and kept at 80°C for 180 minutes to complete the polymerization. A polymer having a polyoxyethylene group in its side branches was obtained. (This is hereinafter referred to as polymer b<2>.) The clouding point of an aqueous 10 % solution of the polymer was 24°C.

[0034]

[Reference Example 3]

480 g of distilled water was put into a flask equipped with a condenser tube, and heated up to 80°C, and then the system was well purged with nitrogen. 107.1 g of DEGMA, 18.9 g of PEG(9)MA and 1.26 g of n-octanethiol were added to it, and stirred for 20 minutes, and then an aqueous solution of 0.13 g of KPS and 3.8 g of distilled water was added thereto and kept at 80°C for 30 minutes. Next, an aqueous solution of 0.13 g of KPS and

3.8 g of distilled water was added to it, and after 5 minutes, a mixture of 71.4 g of DEGMA and 12.6 g of PEG(9)MA was dropped into the flask via a dropping funnel over a period of 180 minutes. After the dropping, an aqueous solution of 0.04 g of KPS and 1.3 g of distilled water was added to it, and kept at 80°C for 180 minutes to complete the polymerization. A polymer having a polyoxyethylene group in its side branches was obtained. (This is hereinafter referred to as polymer b<3>.) The clouding point of an aqueous 10 % solution of the polymer was 36°C.

[0035]

[Reference Example 4]

480 g of distilled water was put into a flask equipped with a condenser tube, and heated up to 80°C, and then the system was well purged with nitrogen. 94.5 g of TEGMA, 31.5 g of MMA and 1.26 g of n-octanethiol were added to it, and stirred for 20 minutes, and then an aqueous solution of 0.13 g of KPS and 3.8 g of distilled water was added thereto and kept at 80°C for 30 minutes. Next, an aqueous solution of 0.13 g of KPS and 3.8 g of distilled water was added to it, and after 5 minutes, a mixture of 63.0 g of TEGMA and 21.0 g of MMA was dropped into the flask via a dropping funnel over a period of 180 minutes. After the dropping, an aqueous solution of 0.04 g of KPS and 1.3 g of distilled water was added to it, and kept at 80°C for 180 minutes to complete the polymerization. A polymer having a polyoxyethylene group in its side branches was obtained. (This is hereinafter referred to as polymer b<4>.) The clouding point of an aqueous 10 % solution of the polymer was 44°C.

[0036]

[Reference Example 5]

360 g of 2-butanone was put into a flask equipped with a condenser tube, and heated up to 70°C, and then the system was well purged with nitrogen. 72.0 g of TEGMA, 72.0 g of DEGMA and 1.20 g of 1-thioglycerol were added to it, and stirred for 20 minutes. Then, a solution of 0.36 g of V-601 and 18 g of 2-butanone was added thereto, and after 5 minutes, a mixture of 48.0 g of TEGMA and 48.0 g of DEGMA was dropped into the flask via a dropping funnel over a period of 240 minutes. After the dropping, this was kept at 70°C for 240 minutes to complete the polymerization. A polymer having a polyoxyethylene group in its side branches was obtained. (This is hereinafter referred to as polymer b<5>.) The clouding point of an aqueous 10 % solution of the polymer was 43°C.

[0037]

[Reference Example 6]

360 g of 2-butanone was put into a flask equipped with a condenser tube, and heated up to 70°C, and then the system was well purged with nitrogen. 43.2 g of DEGMA, 100.8 g of PEG(9)MA and 1.20 g of 1-thioglycerol were added to it, and stirred for 20 minutes. Then, a solution of 0.36

g of V-601 and 18 g of 2-butanone was added thereto, and after 5 minutes, a mixture of 28.8 g of DEGMA and 67.2 g of PEG(9)MA was dropped into the flask via a dropping funnel over a period of 240 minutes. After the dropping, this was kept at 70°C for 240 minutes to complete the polymerization. A polymer having a polyoxyethylene group in its side branches was obtained. (This is hereinafter referred to as polymer b<6>.) The clouding point of an aqueous 10 % solution of the polymer was 75°C.

[0038]

<<Production of Aqueous Dispersion of Main Resin (a)>>

Urethane Resin Emulsion <1>

[Reference Example 7]

200 g of polytetramethylene glycol having a number-average molecular weight of 2000, 100 g of polyhexamethylene carbonate diol having a number-average molecular weight of 2000, 3.71 g of 2,2-dimethylolbutanoic acid and 55.4 g of 2,4-tolylene diisocyanate were put into a flask, and stirred in a dry nitrogen atmosphere at 90°C for 2 hours so that the hydroxyl group in the system was quantitatively reacted to give an isocyanate-terminated prepolymer. 186 g of 2-butanone was added to it and uniformly stirred, and then the temperature inside the flask was lowered to 40°C. With that, 2.5 g of triethylamine was added to it and stirred for 10 minutes. Next, an aqueous solution prepared by dissolving 11.4 g of EM120 and 3.8 g of ECT in 290 g of distilled water, which serves as an emulsifier (surfactant), was added to the prepolymer and stirred and emulsified for 1 minute by the use of a homomixer. Immediately, an aqueous solution prepared by dissolving 12.8 g of piperazine 6-hydrate and 4.5 g of diethylenetriamine in 153 g of distilled water was added to the emulsion, and this was further stirred for 1 minute by the use of a homomixer for chain extension. After it, 2-butanone was removed from the reaction system via a rotary evaporator, and an aqueous urethane resin dispersion having a resin concentration of 45 % by mass (this contains main resin (a) + surfactant (c)) was obtained. (This is hereinafter referred to as PU emulsion <1>.) When under the condition kept at 70°C, this emulsion did not thermally gel. The viscosity increase in this after kept at 40°C for 2 weeks was 1 %.

[0039]

Urethane Resin Emulsion <2>

[Reference Example 8]

300 g of polytetramethylene glycol having a number-average molecular weight of 2000, 19.56 g of 2,2-dimethylolbutanoic acid and 101.7 g of isophorone diisocyanate were put into a flask, and stirred in a dry nitrogen atmosphere at 90°C for 3 hours so that the hydroxyl group in the system was quantitatively reacted to give an isocyanate-terminated prepolymer. 223 g of 2-butanone was added to it and uniformly stirred,

and then the temperature inside the flask was lowered to 40°C. With that, 13.0 g of triethylamine was added to it and stirred for 20 minutes. Next, 408 g of distilled water alone with no surfactant (emulsifier) therein was added to the prepolymer and stirred to emulsify the prepolymer. Then, an aqueous solution prepared by dissolving 15.7 g of piperazine 6-hydrate and 5.6 g of diethylenetriamine in 243 g of distilled water was added to the emulsion for chain extension. After it, 2-butanone was removed from the reaction system via a rotary evaporator, and an aqueous urethane resin emulsion having a resin concentration of 40 % by mass (this contains main resin (a)) was obtained. (This is hereinafter referred to as PU emulsion <2>.) When under the condition kept at 70°C, this emulsion did not thermally gel. The viscosity increase in this after kept at 40°C for 2 weeks was 3 %.

[0040]

Urethane-Acrylic Composite Resin Emulsion:

[Reference Example 9]

(1) Composition of aqueous urethane resin dispersion:

200 g of polytetramethylene glycol having a number-average molecular weight of 2000, 100 g of polyhexamethylene carbonate diol having a number-average molecular weight of 2000, 8.44 g of 2,2-dimethylolbutanoic acid and 61.9 g of 2,4-tolylene diisocyanate were put into a flask, and stirred in a dry nitrogen atmosphere at 90°C for 2 hours so that the hydroxyl group in the system was quantitatively reacted to give an isocyanate-terminated prepolymer. 193 g of 2-butanone was added to it and uniformly stirred, and then the temperature inside the flask was lowered to 40°C. With that, 5.6 g of triethylamine was added to it and stirred for 10 minutes. Next, an aqueous solution prepared by dissolving 3.9 g of sodium laurylsulfate and 3.9 g of ECT in 424 g of distilled water, which serves as a surfactant (emulsifier), was added to the prepolymer and stirred and emulsified for 1 minute by the use of a homomixer. Immediately, an aqueous solution prepared by dissolving 13.3 g of piperazine 6-hydrate and 4.7 g of diethylenetriamine in 281 g of distilled water was added to the emulsion, and this was further stirred for 1 minute by the use of a homomixer for chain extension. After it, 2-butanone was removed from the reaction system via a rotary evaporator, and an aqueous urethane resin dispersion having a resin concentration of 35 % by mass was obtained.

(2) Acrylic composite formation:

514 g of the aqueous urethane resin dispersion obtained in above (1), 0.008 g of ferrous sulfate 7-hydrate, 0.63 g of potassium pyrophosphate, 0.97 g of Rongalit (formaldehyde sodium sulfoxylate 2-hydrate), 0.021 g of disodium ethylenediaminetetraacetate and 249 g of distilled water were put into a flask equipped with a condenser tube, and heated up to

40°C, and the system was well purged with nitrogen. Next, a mixture of 349.2 g of BA, 7.2 g of HDDA, 3.6 g of ALMA and 1.08 g of ECT, and an emulsion of 0.65 g of cumene hydroperoxide, 0.32 g of ECT and 13 g of distilled water were separately dropped into the flask via different dropping funnels over a period of 270 minutes. After the dropping, this was kept at 40°C for 30 minutes. Next, a mixture of 58.8 g of MMA, 1.2 g of HDDA and 0.18 g of ECT, and an emulsion of 0.12 g of cumene hydroperoxide, 0.06 g of ECT and 2.4 g of distilled water were separately dropped into the flask via different dropping funnels over a period of 60 minutes. After the dropping, this was kept at 40°C for 60 minutes to complete the polymerization, and an aqueous urethane-acrylic composite resin dispersion having a solid resin concentration of 50 % by mass (this contains main resin (a) + surfactant (c)) was obtained. When under the condition kept at 70°C, this emulsion did not thermally gel. The viscosity increase in this after kept at 40°C for 2 weeks was 2 %.

[0041]

[Example 1]

An aqueous solution prepared by dissolving 3 parts of the polymer b<1> produced in Reference Example 1 in 7 parts of distilled water was added to 100 parts of the PU emulsion <1> produced in Reference Example 7 to obtain an aqueous dispersion having an urethane resin concentration of 41 % by mass. The thermal gelling time of this aqueous dispersion under the condition kept at 70°C was 7 minutes; and the viscosity increase in the dispersion kept at 40°C for 2 weeks was 9 %.

[0042]

[Example 2]

An aqueous solution prepared by dissolving 2 parts of the polymer b<1> produced in Reference Example 1 and 1 part of a surfactant, EM120 in 8 parts of distilled water was added to 100 parts of the urethane-acrylic composite resin emulsion produced in Reference Example 9 to obtain an emulsion having an urethane-acrylic composite resin concentration of 45 % by mass. The thermal gelling time of this emulsion under the condition kept at 70°C was 4 minutes; and the viscosity increase in the emulsion kept at 40°C for 2 weeks was 4 %.

[0043]

[Example 3]

An aqueous solution prepared by dissolving 1.5 parts of the polymer b<2> produced in Reference Example 2 and 3 parts of a surfactant, EM109P in 21 parts of distilled water was added to 100 parts of the urethane-acrylic composite resin emulsion produced in Reference Example 9 to obtain an emulsion having an urethane-acrylic composite resin concentration of 40 % by mass. The thermal gelling time of this emulsion under the condition kept at 70°C was 7 minutes; and the viscosity increase in the dispersion

kept at 40°C for 2 weeks was 3 %.

[0044]

[Example 4]

An aqueous solution prepared by dissolving 3 parts of the polymer b<3> produced in Reference Example 3 and 1 part of a surfactant, EM147 in 7 parts of distilled water was added to 100 parts of the urethane-acrylic composite resin emulsion produced in Reference Example 9 to obtain an emulsion having an urethane-acrylic composite resin concentration of 45 % by mass. The thermal gelling time of this emulsion under the condition kept at 70°C was 5 minutes; and the viscosity increase in the dispersion kept at 40°C for 2 weeks was 7 %.

[0045]

[Example 5]

An aqueous solution prepared by dissolving 4 parts of the polymer b<4> produced in Reference Example 4 and 0.1 parts of an inorganic metal salt, sodium sulfate in 7 parts of distilled water was added to 100 parts of the urethane-acrylic composite resin emulsion produced in Reference Example 9 to obtain an emulsion having an urethane-acrylic composite resin concentration of 45 % by mass. The thermal gelling time of this emulsion under the condition kept at 70°C was 5 minutes; and the viscosity increase in the emulsion kept at 40°C for 2 weeks was 9 %.

[0046]

[Example 6]

An aqueous solution prepared by dissolving 5 parts of the polymer b<5> produced in Reference Example 5 and 0.2 parts of an inorganic metal salt, calcium chloride in 13 parts of distilled water was added to 100 parts of the PU emulsion<1> produced in Reference Example 7 to obtain an aqueous dispersion having an urethane resin concentration of 38 % by mass. The thermal gelling time of this aqueous dispersion under the condition kept at 70°C was 6 minutes; and the viscosity increase in the dispersion kept at 40°C for 2 weeks was 12 %.

[0047]

[Comparative Example 1]

An aqueous solution prepared by dissolving 2 parts of the polymer b<6> produced in Reference Example 6 and 1 part of a surfactant, EM120 in 8 parts of distilled water was added to 100 parts of the urethane-acrylic composite resin emulsion produced in Reference Example 9 to obtain an emulsion having an urethane-acrylic composite resin concentration of 45 % by mass. The emulsion did not thermally gel under the condition kept at 70°C; and the viscosity increase in the emulsion kept at 40°C for 2 weeks was 2 %.

[0048]

[Comparative Example 2]

An aqueous solution prepared by dissolving 4 parts of a surfactant, EM109 and 1 part of an inorganic metal salt, calcium chloride in 14 parts of distilled water was added to 100 parts of the urethane-acrylic composite resin emulsion produced in Reference Example 9 to obtain an emulsion having an urethane-acrylic composite resin concentration of 42 % by mass. The thermal gelling time of this emulsion under the condition kept at 70°C was 4 minutes; and after kept at 40°C for 3 days, the emulsion completely gelled.

[0049]

[Comparative Example 3]

An aqueous solution prepared by dissolving 3 parts of a polysiloxane-type thermally-gelling agent (GE Toshiba Silicone's TPA-4380, having an active ingredient of 33 %) and 1 part of EM120 in 7 parts of distilled water was added to 100 parts of the urethane-acrylic composite resin emulsion produced in Reference Example 9 to obtain an emulsion having an urethane-acrylic composite resin concentration of 45 % by mass. The thermal gelling time of this emulsion under the condition kept at 70°C was 5 minutes; and after kept at 40°C for 2 days, the emulsion completely gelled.

[0050]

[Comparative Example 4]

An aqueous solution prepared by dissolving 2 parts of the polymer b<1> produced in Reference Example 1 in 12 parts of distilled water was added to 100 parts of the PU emulsion <2> produced in Reference Example 8 to obtain an emulsion having an urethane resin concentration of 35 % by mass but not containing a surfactant at all. The emulsion did not thermally-gel under the condition kept at 70°C; and the viscosity increase in the emulsion kept at 40°C for 2 weeks was 5 %.

[0051]

[Advantages of the Invention]

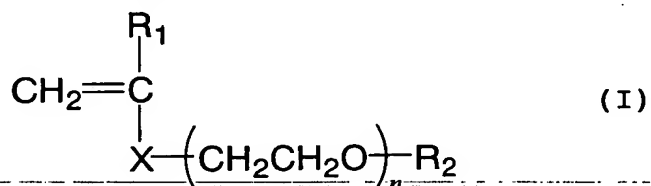
The invention provides a thermally-gellable emulsion having good thermal-gellability and liquid stability.

[Designation of Document] Abstract

[Abstract]

[Problem] To provide a thermally-gellable emulsion having good thermal gellability and liquid stability.

[Means for Resolution] A thermally-gellable emulsion that essentially comprises (a) a main resin, (b) a polymer obtained through polymerization of (e) an ethylenic unsaturated monomer having a structure of a general formula (I) and (f) any other ethylenic unsaturated monomer in a ratio by mass, (e)/(f) = 60/40 to 100/0, and (c) a surfactant:



wherein R_1 represents a hydrogen atom or a methyl group; R_2 is a group selected from a hydrogen atom or an alkyl group having from 1 to 18 carbon atoms; n indicates an integer of from 2 to 7.

[Drawing Selected] None